

# UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL

(Only for new nonprovisional applications under 37 CFR 1.53(b))

Attorney Docket No. 1384.1038 (JDH)

First Named Inventor or Application Identifier:

Bernd SCHÖTTKER

Express Mail Label No.

**APPLICATION ELEMENTS**

See MPEP chapter 600 concerning utility patent application contents.

**ADDRESS TO: Assistant Commissioner for Patents  
Box Patent Application  
Washington, DC 20231**

1. ☒ Fee Transmittal Form
2. ☒ Specification, Claims & Abstract ..... [Total Pages: 11]
3. ☒ Drawing(s) (35 USC 113) ..... [Total Sheets: 1]
4. ☐ Oath or Declaration ..... [Total Pages: 1]
  - a. ☐ Newly executed (original or copy)
  - b. ☐ Copy from a prior application (37 CFR 1.63(d)) (for continuation/divisional with Box 17 completed)
    - i. ☐ **DELETION OF INVENTOR(S)**  
Signed statement attached deleting inventor(s) named in the prior application, see 37 CFR 1.63(d)(2) and 1.33(b).
5. ☐ Incorporation by Reference (usable if Box 4b is checked)  
The entire disclosure of the prior application, from which a copy of the oath or declaration is supplied under Box 4b, is considered as being part of the disclosure of the accompanying application and is hereby incorporated by reference therein.
6. ☐ Microfiche Computer Program (Appendix)
7. ☐ Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission (if applicable, all necessary)
  - a. ☐ Computer Readable Copy
  - b. ☐ Paper Copy (identical to computer copy)
  - c. ☐ Statement verifying identity of above copies

**ACCOMPANYING APPLICATION PARTS**

8. ☐ Assignment Papers (cover sheet & document(s))
9. ☐ 37 CFR 3.73(b) Statement (when there is an assignee) [ ] Power of Attorney
10. ☒ English Translation Document (if applicable)
11. ☐ Information Disclosure Statement (IDS)/PTO-1449 [ ] Copies of IDS Citations
12. ☒ Preliminary Amendment
13. ☒ Return Receipt Postcard (MPEP 503) (Should be specifically itemized)
14. ☐ Small Entity Statement(s) [ ] Statement filed in prior application, status still proper and desired.
15. ☐ Certified Copy of Priority Document(s) (if foreign priority is claimed)
16. ☒ Other: Claim to priority (German Appln. DE 100 18 128.7, filed April 12, 2000)

**17. If a CONTINUING APPLICATION, check appropriate box and supply the requisite information:**[ ] Continuation [ ] Divisional [ ] Continuation-in-part (CIP) of prior application No: 1**18. CORRESPONDENCE ADDRESS**
 STAAS & HALSEY LLP  
 Attn: James D. Halsey, Jr.  
 700 Eleventh Street, N.W., Suite 500  
 Washington, DC 20001

 Telephone: (202) 434-1500  
 Facsimile: (202) 434-1501

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of:

Bernd SCHÖTTKER, et al.

Serial No.: To be assigned

Group Art Unit: Unassigned

Filed: July 26, 2000

Examiner: Unassigned

For: METHOD OF GROWING NITROGENOUS SEMICONDUCTOR CRYSTAL  
MATERIALS

**PRELIMINARY AMENDMENT**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Before examination of the above-identified application, please amend the application as

follows:

**IN THE CLAIMS:**

Please AMEND the claims as follows:

Claim 3,

line 1, delete "or 2".

Claim 4,

line 1, change "any of the Claims 1 to 3" to --Claim 1--.

Claim 5,

line 1, change "any of the Claims 1 to 4" to --Claim 1--.

Claim 6,

line 1, change "any of the Claims 1 to 5" to --Claim 1--.

Claim 7,

line 1, change "any of the Claims 1 to 6" to --Claim 1--.

Claim 8,

line 1, change "any of the Claims 1 to 7" to --Claim 1--.

#### REMARKS

This Preliminary Amendment is submitted to improve the form of the specification as originally-filed.

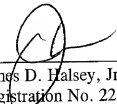
It is respectfully requested that this Preliminary Amendment be entered in the above-referenced application.

If any further fees are required in connection with the filing of this Preliminary Amendment, please charge same to our Deposit Account No. 19-3935.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

By:

  
\_\_\_\_\_  
James D. Halsey, Jr.  
Registration No. 22,729

700 Eleventh Street, N.W.  
Suite 500  
Washington, D.C. 20001  
(202) 434-1500

Date: July 19, 2000

Aixtron AG, Aachen

## Method of Growing Nitrogenous Semiconductor Crystal Materials

---

### Description

The present invention relates to a method of growing nitrogenous semiconductor crystal materials corresponding to the form  $A_xB_yC_zN_vM_w$ , wherein A, B, C is an element of group II or III, N is nitrogen, M represents an element of group V or VI, and X, Y, Z, W denote the molar fraction of each element of this compound, using an intermediate stratum as growth substrate e. g. on sapphire, SiC or Si.

The hetero epitaxial growth of semiconductors of binary, ternary or quaternary compounds on sapphire, SiC or Si of the form  $A_xB_yC_zN_vM_w$ , wherein A, B, C is an element of group II or III, N is nitrogen, M represents an element of group V or VI, and X, Y, Z, W denote the molar fraction of each element of this compound, is a growth process which is difficult to control on account of the high lattice mismatching, because the initial growth takes a decisive influence on the ongoing growth development. The crystal quality of an epitaxial semiconductor stratum is hence strongly dependent on this initial growth. In an approach to circumvent the problems involved in the initial growth, a novel initial growth procedure has been developed which varies from the known method.

The method so far employed is based on a two-step initial growth process which is composed of a low-temperature growth step, also known as buffer layer growth, and the subsequent high-temperature growth step [JP/B2/93]. In that method the growth regime variation, i.e. the transition from the cubic into the hexagonal crystal

structure, is a striking factor for the interruption of the growth process between the two temperature regimes, it being assumed that re-crystallisation takes place in the low-temperature buffer layer [BOY98], [MTF+98], [WKT+96].

Due to the manifold variations of the growth parameters, this two-step initial growth process is sensitive in terms of reproducibility of the nucleation strata and sensitive to irregularities over the wafer. This takes a substantial influence on the characteristics of the devices made from this material. The luminance and colour of a LED becomes difficult to control by the two-step method. The electrical direct current and high-frequency characteristics of FET elements are subject to very strong variations.

This corresponds to the current state of the art for the manufacture of high-quality materials for nitrogenous semiconductor materials such as GaN, InGaN, AlGaN, GaAsN, i.e. semiconductors in the form  $A_xB_yC_zN_vM_w$  (wherein A, B, C is an element of group II or III, N is nitrogen, M represents an element of group V or VI, and X, Y, Z, W denote the molar fraction of each element of this compound) can, however, also be produced in a different manner.

In correspondence with prior art, in the production of nitrogenous semiconductor strata resulting from the initial growth and the ongoing growth of strata [WFT+98], [HNB+97], [GNL96], first a stratum is deposited at low temperatures. Then growth is interrupted and the temperature is increased. During this period, the crystal structure changes. Only upon completion of the process the further growth can take place. The quality and the electrical and optical properties of the strata then following are extremely dependent on the fact that the required temperatures, pressures, intervals, etc. are observed.

The present invention is based on the problem of providing a method permitting the initial growth of nitrogenous semiconductor crystal materials in the form  $A_xB_yC_zN_vM_w$ , wherein A, B, C is an element of group II or III, N is nitrogen, M

represents an element of group V or VI, and X, Y, Z, W denote the molar fraction of each element of this compound, which permit a two-dimensional epitaxial growth of the foreign substrates such as sapphire, SiC or Si without any abrupt change of the growth regime.

In this method the complex production process is avoided which is based on the known two-step growth of strata consisting of a buffer layer grown at low substrate temperatures and of a further growth on this buffer layer at a higher temperature. Advantages of the new method are a better reproducibility and lower production costs for electronic devices.

This means that an optimum matching of the growth parameters during the initial growth is intended to prevent an abrupt change of the growth regime and to realise a quicker and more robust initial growth at a comparable or better crystalline quality of the semiconductor stratum, thus opening up new technological potentials for new devices.

The novel initial growth procedure therefore prevents the two-step growth of strata and thus avoids the production process involving a great number of necessary steps of method. As a consequence, the manufacturing period and the costs of a nitrogenous semiconductor crystal stratum are reduced. At the same time, improved structural, electrical and optical characteristics are achieved.

With the three-dimensional mesa structure, which is created after re-crystallisation (heating up to a higher temperature after the growth of the buffer layer), producing a decisive effect for the ongoing growth and hence for the global quality of the stratum, this process is an important element of the initial growth phase. During the initial growth using the ramp functions it is therefore indispensable that these decisive growth effects are an integral part of the ramp function. This is achieved by the adaptation of the growth rate, which is directly correlated with the Ga flow,

to the heating ramp function of the substrate. Other important process parameters such as total flow and total pressure must be adjusted appropriately.

In other words, the growth rate and hence the Ga flow must be so selected that *in situ* re-crystallisation can occur during the growth phase.

In this method it is necessary that the critical thickness of the stratum of the nitrogenous semiconductor material on sapphire, SiC or Si will have reached the critical stratum thickness before re-crystallisation takes place during the heating process. The problem of the invention consists in the production of a first stratum on a substrate. This stratum produces a continuing effect on the strata then following. This means that the objective is not only a definition of the composition, doping and succession of strata but also the additional possibility to permit an optimum matching of the strata then following, with due consideration of further desirable characteristics which will be described in the following. It is an aim to avoid complex production processes involving a great number of steps of operation. As a consequence, the production period and the production costs are reduced.

The problem underlying the invention is solved by a method defined in Claim 1. Improvements of the inventive method are the subject matters of the Claims 2 to 8. The problem supporting the invention is solved by a continuous growth process. On account of the expedient features of the solution defined in the method Claim 1 it is possible to produce defined strata, junctions, specifically between the substrate and the active area, and successions of strata or hetero structures and structures, respectively, of these semiconductor crystal materials with adjustable electrical and optical properties such as compositions X, Y, Z, V, W of the compound from zero to 100 %, specific electrical electron concentrations up to  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  and specific electrical hole concentrations up to  $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

$A_x B_y C_z N_v M_w$  materials and stratified systems as well as doped stratified systems can now be expediently produced.



It is expediently possible now to achieve a high homogeneity even in a lateral direction.

A further advantage is the possibility to achieve a high degree of reproducibility.

The advantageous production of devices has now become possible.

An expedient production of quantum wells is now possible.

Moreover, n-type and p-type doping can be implemented at the same time.

A reproducible production of  $A_xB_yC_zN_vM_w$  materials of different X, Y, Z, V, W compositions and different levels of purity can now be expediently made possible.

Another advantage is the possible production of junctions between  $A_{1x}B_{1y}C_{1z}N_{1v}M_{1w} / A_{2x}B_{2y}C_{2z}N_{2v}M_{2w}$  layers with adjustable transition profiles which can be reproduced without any restriction.

Another characteristic which can be predetermined in an expedient manner is the topographic morphology of the semiconductor materials.

Further properties which can be expediently predetermined are the particle density and the impurity density on the wafer surface.

Another advantage resides in the fact that a reproducible and highly homogeneous or uniform application of  $A_xB_yC_zN_vM_w$  components can now be achieved in relation to doping, thickness of the layer, composition and all other characteristics which are important for applications.

What is described here is a method permitting the initial growth of nitrogenous semiconductor crystal materials having the form  $A_xB_yC_zN_vM_w$  (wherein A, B, C represent a group II or group III element, N denotes nitrogen, M represents a group V or group VI element, and X, Y, Z, W represent each the molar fraction of each element in this compound) on sapphire, SiC and Si, using different ramp

functions permitting a continuous variation of the growth parameters during the initial growth.

This new initial growth method excels itself by the aspects that during the initial growth process of the nitrogenous semiconductor crystal materials on sapphire, SiC or Si an abrupt change of the growth regime is not required in order to implement an appropriate structure for the further high-temperature growth.

The present invention will now be described, without any limitation of the general inventive idea, by exemplary embodiments with reference to the drawing which is referred to explicitly in all other respects as far as the disclosure of all inventive details is concerned which are not explained in a more detailed form in the text.

#### Example of the initial growth

For the initial growth, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate had previously been heated to 1200 °C in a hydrogen atmosphere (150 mbar) for 30 minutes. Following this desorption step the substrate temperature was then reduced to 530 °C so as to ensure a reproducible starting situation for the further growth. Then an  $\text{NH}_3$  flow was passed into the reactor at a flow rate of 4500 sccm at that temperature. Starting out from that substrate temperature, then a linear ramp function was applied (from 530 °C to 1200 °C within 8 minutes) in order to reach the common high growth temperature. In the moment in which the heating function commenced then TMGa was passed, at a reduced flow rate of 20 sccm, into the reactor, which results in a GaN growth at a low growth rate.

After the regular growth temperature had been reached, a stratum was allowed to grow at a reduced growth rate for 4 minutes. Then a ramp function (linear ramp of the TMGa flow rate from 20 sccm to 80 sccm throughout 15 minutes) was applied again in order to increase the TMGa flow so as to avoid a continuing three-dimensional growth and to achieve a continuous higher growth rate in correspondence

with the known growth rates of 2  $\mu\text{m/h}$ . Then a GaN stratum, 2  $\mu\text{m}$  thick, and a quintuple MQW GaInN/GaN stratum were deposited on this matching stratum.

Further embodiments:

Comparison of the known growth conditions and the novel technology proposed here; the following stratified structure is used as test structure:

5 x 2 nm InGaN / 15 nm GaN  
2  $\mu\text{m}$  GaN:Si buffer layer  
20 nm GaN nucleation layer  
400  $\mu\text{m}$  sapphire substrate (0001)

The development of the most important growth parameters (reactor temperature, reactor pressure,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , TMGa, TMIIn, TEGa flow) versus time is illustrated in graphic 3. The evaluation of the optical characteristics is presented in Table 1.

The distinction resides in the growth of the first nucleation layer on the substrate. In the known growth process the first nucleation layer is deposited at 530 °C under an  $\text{N}_2$  atmosphere at 950 mbar for 8 minutes. The stratum presents cubic elements and is not coherent. Following the deposition of the stratum the growth is interrupted and heating is continued up to 1170 °C. Then a healing step is performed for 2 minutes. During this step re-crystallisation from the cubic crystal phase to the hexagonal phase takes place. The growth of the GaN buffer layer is then performed at 1160 °C. In the novel method of the present invention a continuous growth takes place during the step of heating from 530 °C to 1170 °C without any interruption of the growth and without any healing step which would permit re-crystallisation. The growth therefore takes place in an  $\text{H}_2$  atmosphere at 200 mbar. The comparison of the properties presented in Table 1 reveals a higher light yield at a constant emission wavelength.

## References:

- [JP/B2/93] Patent held by Shuji, Nakamura  
NICHIA Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha  
Japanese Patent Office, Published Patent Application B2  
Patent Number: 2778405
- [BOY98] K. Balakrishnan, H. Okumura, S. Yoshida  
Study of initial stages of hetero-epitaxial growth of hexagonal GaN on sapphire by plasma-assisted MBE  
J. Cryst. Growth **189/190**, pp. 244 et seq. (1998)
- [HNB+97] J. Han, T. B. Ng, R.M. Biefeld, M. H. Crawford and D. M. Follstaedt  
The effect of H<sub>2</sub> on morphology evolution during GaN metal-organic chemical vapour deposition  
Appl. Phys. Lett. **71**(21), pp. 3114 et seq., (1997)
- [MTG+98] A. Munholm, CC. Thompson, C. M. Foster, J. A. Eastman, O. Auciello, G. B. Stephenson, P. Fini, S. P. Den Baars and J. S. Speck  
Determination of the cubic to hexagonal fraction in GaN nucleation layers using grazing incidence X-ray scattering  
Appl. Phys. Lett. **72**(23), pp. 2972 et seq., (1998)
- [OMAB98] T. Onitsuka, T. Maruyama, K. Akimoto and Y. Bando  
Interface structure of GaN on sapphire (0001) studied by transmission electron microscope  
J. Cryst. Growth **189/190**, pp. 295 et seq., (1998)
- [WFT+98] X. H. Wu, P. Fini, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. Den Baars, J. S. Speck  
Dislocation generation in GaN hetero-epitaxy  
J. Cryst. Growth **189/190**, pp. 231 et seq., (1998)
- [KWH+98] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, M. E. Twigg, J. C. Culbertson and R. J. Gorman  
Enhanced GaN decomposition in H<sub>2</sub> near atmospheric pressure  
Appl. Phys. Lett. **73**(14), pp. 2018 et seq., (1998)
- [GML96] N. Grandjean, J. Massies and M. Leroux  
Nitridation of sapphire. Effect on the optical properties of GaN epitaxial overlayers  
Appl. Phys. Lett. **69**(14), pp. 2071 et seq., (1996)

### PATENT CLAIMS

1. MOCVD process for the initial growth of nitrogenous semiconductor crystal materials in the form  $A_xB_yC_zN_vM_w$  wherein A, B, C is an element of group II or III, N is nitrogen, M represents an element of group V or VI, and X, Y, Z, W denote the molar fraction of each element of this compound, which are deposited on sapphire, SiC or Si, characterised in that the deposition of these semiconductor materials is performed in a continuous growth process from the first moment of wafer covering up to the achievement of a high-quality stratum on the surface.

2. Process according to Claim 2, characterised by a continuous variation of the substrate temperature for the purpose of continuously re-structuring during said continuous growth of the aforementioned materials and the gas flow by ramp functions during the initial growth so as to achieve a quicker reproducible nucleation.

3. Process according to Claim 1 or 2, characterised by controlling the defect density in said semiconductor stratum by continuous variation of the growth regime (cubic or hexagonal) during the initial growth by means of ramp functions and the continuous variation of the growth rate by way of variation of the gas phase concentration, of the total pressure or by continuous variation of other important growth factors.

4. Process according to any of the Claims 1 to 3, characterised by controlling the stress density in the semiconductor crystal by a continuous variation of the growth regime during the initial growth by means of ramp functions (e. g. hexagonal and cubic phase).

5. Process according to any of the Claims 1 to 4, characterised in that said continuous variation of the temperature can be described by the function  $T(t)$ :

$$T(t) = t_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + \dots + a_n t^n.$$

6. Process according to any of the Claims 1 to 5, characterised by a continuous variation of process parameters or process conditions influencing said hexagonal or cubic growth.

7. Process according to any of the Claims 1 to 6, characterised by other methods of controlling the dislocation density in the crystal so that the transition from cubic growth to hexagonal growth takes place continuously.

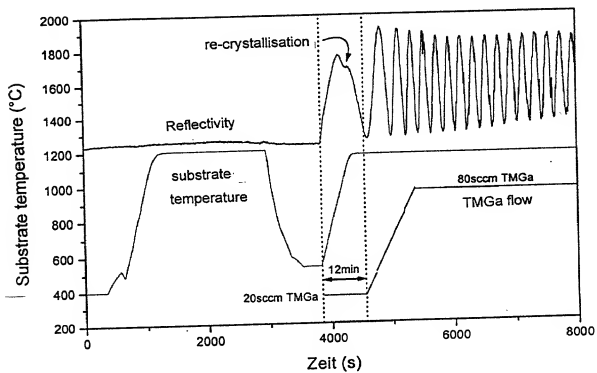
8. Process according to any of the Claims 1 to 7, characterised by the expedient production of opto-electronic and electronic devices and other elements such as LEDs or lasers displaying an enhanced homogeneity of the properties, intensity, electrical characteristics and emission wavelengths, as the properties of said nucleation layer according to the Claims 1 to 5 are insensitive to temperature variations and variations in the gas phase composition.

### ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

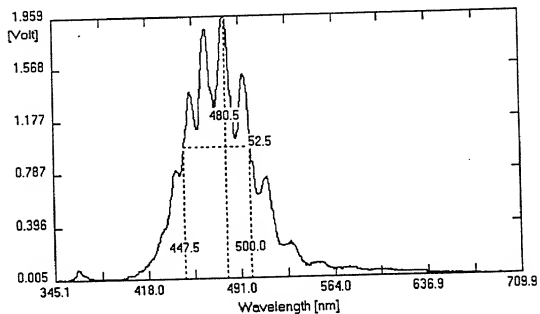
What is described here is a process for the initial growth of nitrogenous semiconductor crystal materials in the form  $A_xB_yC_zN_vM_w$  wherein A, B, C is an element of group II or III, N is nitrogen, M represents an element of group V or VI, and X, Y, Z, W denote the molar fraction of each element of this compound, using a, which are deposited on sapphire, SiC or Si, using various ramp functions permitting a continuous variation of the growth parameters during the initial growth.

This novel initial growth process is characterised by the aspect that during the initial growth process of the nitrogenous semiconductor crystal materials on sapphire, SiC or Si an abrupt change of the growth regime is not required for realising a structure suitable for the ongoing high-temperature growth.

Graphic 1: Reflectivity and Substrate Temperature as a Function of Time



Graphic 2: PL spectrum obtained with the quintuple MQW GaInN/GaN deposited on the new initial growth stratum





# Dr. Münich & Kollegen

## Anwaltskanzlei

Dr. Münich & Kollegen, Anwaltskanzlei  
Wilhelm-Mayr-Str. 11, D-80689 München

Telefon: (+49) (0)89 / 54 67 00-0  
Telefax: (+49) (0)89 / 54 67 00-49, -99

An das  
Deutsche Patent- und  
Markenamt

80297 München

Patentanwälte /  
European Patent & Trademark Attorneys  
Dr. rer. nat. Wilhelm-L. Münich, Dipl.-Phys.  
Manfred Schulz, Dipl.-Ing. (FH)

Rechtsanwälte  
Dr. jur. Walter O. Schiller ♦

08.03.2000

Unser Zeichen: Ai 2000/07

### Neue deutsche Patentanmeldung

Anmelder: Aixtron AG  
Aachen

Bezeichnung: Verfahren zum Wachstum von Stickstoff ent-  
haltenden Halbleiterkristallmaterialien

### BESCHREIBUNG

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Wachstum von Stickstoff enthaltenden Halbleiterkristallmaterialien der Form  $A_xB_yC_zN_vM_w$ , wobei A,B,C ein Gruppe II- oder III-Element, N Stickstoff, M ein Gruppe V- oder VI-Element und X,Y,Z,W der Molenbruch jedes Elements dieser Verbindung darstellen, unter Verwendung einer Zwischenschicht zur Wachstumsunterlage z. B. auf Saphir, SiC oder Si.

Das heteroepitaktische Wachstum von binären, ternären oder quaternären Verbindungs-halbleitern auf Saphir, SiC oder Si der Form  $A_xB_yC_zN_vM_w$ , wobei A,B,C ein Gruppe II- oder III-Element, N Stickstoff, M ein Gruppe V- oder VI-Element und X,Y,Z,W den Molenbruch jedes Elements dieser Verbindung darstellen, ist aufgrund der hohen Gitterfehlanelanpassung ein schwer zu kontrollierender Wachstumsprozeß, da das initiale Wachstum einen entscheidenden Einfluß auf den weiterführenden Wachstumsverlauf hat. Die kristalline Qualität einer epitaktischen Halbleiterschicht ist demnach stark abhängig von diesem initialen Wachstum. Um die Problematiken des initialen Wachstums zu umgehen wurde eine neue, von dem bekannten Verfahren abweichende, initiale Wachstumsprozedur entwickelt. Das bis dato verwendete Verfahren beruht auf einem Zweischritt-Initial-Wachstumsprozeß, der sich aus einem Tieftemperatur-Wachstumsschritt, auch als Bufferschichtwachstum bekannt, und dem folgenden Hochtemperatur-Wachstum

zusammen setzt [JP/B2/93]. Dabei ist die Wachstumsregime-  
änderung d. h. Übergang der kubischen in die hexagonale  
Kristallstruktur für die Wachstumsunterbrechung zwischen  
den beiden Temperaturregimen ein markanter Faktor, da  
hierbei davon ausgegangen wird, das eine Umkristallisie-  
rung der Tieftemperatur Bufferschicht stattfindet  
[BOY98], [MTF+98], [WKT+96].

Dieser Zwei-Schritt-Initial-Wachstumsprozeß ist aufgrund  
der vielfältigen Wachstumsparameteränderungen anfällig  
hinsichtlich Reproduzierbarkeit der Nukleationsschichten  
und anfällig gegen Ungleichmäßigkeiten über den Wafer.  
Das hat erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften der  
daraus hergestellten Bauelemente. Die Leuchtkraft und  
Farbe einer LED wird durch das Zwei-Schritt-Verfahren nur  
schwer kontrollierbar. Die elektrischen Gleichstrom und  
Hochfrequenzeigenschaften von FET variieren sehr stark.

Dies entspricht dem heutigen Stand der Technik zur Her-  
stellung von qualitativ hochwertigen Material für Stick-  
stoff enthaltende Halbleitermaterialien wie beispielswei-  
se GaN, InGaN, AlGaN, GaAsN, das heißt Halbleiter in der  
Form  $A_xB_yC_zN_vM_w$  (A,B,C stellen Gruppe II- oder III-  
Element dar, N Stickstoff, M ein Gruppe V- oder VI-  
Element und X,Y,Z,W ist der Molenbruch jedes Elements in  
dieser Verbindung) können jedoch auch auf eine unter-  
schiedliche Weise hergestellt werden.

Gemäß dem Stand der Technik werden bei der Herstellung  
von Stickstoff enthaltenden Halbleiterschichten, die sich

aus dem initialen Wachstum und den weiterem Schichtwachstum ergeben [WFT+98], [HNB+97], [GNL96] zuerst eine Schicht bei tiefen Temperaturen abgeschieden. Dann erfolgt eine Unterbrechung des Wachstums, und eine Temperaturerhöhung. Während dieser Zeit erfolgt eine Veränderung der Kristallstruktur. Nach Abschluß des Vorgangs kann erst das weitere Wachstum erfolgen. Die Qualität und die elektrischen und optischen Eigenschaften der nachfolgenden Schichten sind von der Einhaltung der notwendigen Temperaturen, Drucken, Pausen usw. extrem abhängig.

Es ist Aufgabe der Erfindung ein Verfahren für das initiale Wachstum von Stickstoff enthaltender Halbleiterkristallmaterialien der Form  $A_xB_yC_zN_vM_w$  bereitzustellen, wobei A,B,C ein Gruppe II- oder III-Element, N Stickstoff, M ein Gruppe V- oder VI-Element und X,Y,Z,W den Molenbruch jedes Elements in dieser Verbindung darstellen, die ein 2-dimensionales epitaktisches Wachstum auf den Fremdsubstraten wie Saphir, SiC oder Si ermöglichen ohne eine abrupte Wachstumsregimeänderung durchzuführen.

Dabei wird der komplizierte Herstellungsprozeß, der auf dem bekannten Zwei-Schritt Schichtwachstum basiert, welcher aus einer Bufferschicht die bei tiefer Substrattemperatur gewachsen wurde und einem weiteren Wachstum bei höherer Temperatur auf dieser Bufferschicht besteht, vermieden. Vorteile des neuen Verfahrens sind bessere Reproduzierbarkeit und geringere Herstellungskosten für Bauelemente.

Das heißt eine optimale Abstimmung der Wachstumsparameter beim initialen Wachstum soll eine abrupte Wachstumsregimeänderung unterbinden und eine schnelleres und robusteres initiales Wachstum mit vergleichbarer oder besserer kristalliner Qualität der Halbleiterschicht realisieren sowie neue technologische Möglichkeiten für neue Bauelemente eröffnen.

Die neue initiale Wachstumprozedur unterbindet daher das Zwei-Schritt-Schichtwachstum und vermeidet somit den Herstellungsprozeß mit vielen erforderlichen Verfahrensschritten. Als Folge verringern sich die Herstellungsdauer und die Kosten einer Stickstoff enthaltenen Halbleiterkristallschicht. Gleichzeitig werden verbesserte strukturelle, elektrische und optische Eigenschaften erzielt.

Da die nach der Rekristallisierung (Hochheizen nach dem Bufferschichtwachstum) entstandene 3-dimensionale Mesa-Struktur für das weitere Hochtemperatur-Wachstum einen entscheidenden Einfluß für das weitere Wachstum und damit auf die gesamte Schichtqualität hat, ist dieser Prozeß ein wichtiger Bestandteil des initialen Wachstums. Bei dem initialen Wachstum mit Hilfe der Rampenfunktionen müssen daher diese entscheidenden Wachstumseffekte in die Rampenfunktion integriert sein. Dies erfolgt durch die Anpassung der Wachstumsrate, welche direkt mit dem Gasfluß korreliert, an die Aufheiz-Rampenfunktion des Substrates. Andere wichtige Prozeßparameter wie Totalfluß und Totaldruck müssen entsprechend eingestellt sein.

Mit anderen Worten muß die Wachstumsrate und damit der Ga-Fluß so gewählt werden, daß eine in-situ Rekristallisierung während des Wachstums stattfindet kann.

Es ist hierbei erforderlich, daß die kritische Schichtdicke des Stickstoff enthaltenden Halbleitermaterials auf Saphir, SiC oder Si die kritische Schichtdicke erreicht hat bevor die Rekristallisierung beim Hochheizprozeß stattfindet. Die Aufgabe der Erfindung ist die Herstellung einer ersten Schicht auf einem Substrat. Diese Schicht hat weiteren Einfluß auf die nachfolgenden Schichten. Das heißt neben einer Festlegung der Zusammensetzung, Dotierung und Schichtfolge soll noch bei Berücksichtigung weiterer gewünschter, nachstehend beschriebener Eigenschaften eine optimale Abstimmung der nachfolgenden Schichten ermöglicht werden. Dabei sollen komplizierte Herstellungsprozesse mit vielen Verfahrensschritten vermieden werden. Als Folge verringern sich Herstellungsdauer und Herstellungskosten.

Die der Erfindung zugrundegelegte Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 8. Die der Erfindung zugrundegelegte Aufgabe wird durch einen kontinuierlichen Wachstumsprozeß gelöst. Durch die vorteilhaften Lösungsmerkmale des Verfahrensanspruchs 1 können definierte Schichten, Grenzflächen, insbesondere zwischen Substrat und aktivem Bereich und Schichtfolgen bzw. Heterostrukturen und Strukturen aus diesen Halbleiterkristallmaterialien mit justierbaren

elektrischen und optische Eigenschaften wie Zusammensetzungen X, Y, Z, V, W der Verbindung von null bis 100%, spezifische elektrische Elektronenkonzentrationen bis  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  und spezifische elektrische Löcherkonzentrationen bis  $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  hergestellt werden.

Es können vorteilhaft  $A_xB_yC_zN_vM_w$ -Materialien und Schichtsysteme sowie dotierte Schichtsysteme hergestellt werden.

Es kann vorteilhaft eine hohe Homogenität auch in einer lateralen Richtung erreicht werden.

Es kann vorteilhaft eine hohe Reproduzierbarkeit erreicht werden.

Es können vorteilhaft Bauelemente hergestellt werden.

Es können vorteilhaft Quantentöpfe hergestellt werden.

Es können vorteilhaft n- und p-Dotierungen gleichzeitig ausgeführt werden.

Es kann vorteilhaft eine reproduzierbare Herstellung von  $A_xB_yC_zN_vM_w$ -Materialien mit unterschiedlichen Zusammensetzungen X, Y, Z, V, W und unterschiedlicher Reinheit ermöglicht werden.

Es kann vorteilhaft eine Herstellung von Grenzflächen zwischen

$A_{1x}B_{1y}C_{1z}N_{1v}M_{1w} / A_{2x}B_{2y}C_{2z}N_{2v}M_{2w}$ -Schichten mit unbeschränkt reproduzierbar justierbaren Übergangsprofilen ermöglicht werden.

Eine weitere vorteilhaft vorbestimmbare Eigenschaft ist die Oberflächenmorphologie der Halbleitermaterialien.

Weiter vorteilhaft vorbestimmbare Eigenschaften sind die Partikeldichte und die Störstellendichte auf der Waeroberfläche.

Ein weiterer Vorteil ist es, eine reproduzierbare und sehr gleichförmige bzw. einheitliche Aufbringung von  $A_x B_y C_z N_v M_w$ -Bestandteilen mit Bezug auf Dotierung, Schichtdicke, Zusammensetzung und allen weiteren für Aufwendungen wichtigen Eigenschaften zu ermöglichen.

Beschrieben wird ein Verfahren für das initiale Wachstum von Stickstoff enthaltenden Halbleiterkristallmaterialien der Form  $A_x B_y C_z N_v M_w$  ( $A, B, C$  stellen ein Gruppe II- oder III-Element dar,  $N$  Stickstoff,  $M$  ein Gruppe V- oder VI-Element und  $X, Y, Z, W$  ist der Molenbruch jedes Elements in diese Verbindung) auf Saphir, SiC und Si unter Verwendung von verschiedenen Rampenfunktionen, die eine kontinuierliche Änderung der Wachstumsparameter während des initialen Wachstums ermöglichen.

Dieses neue initiale Wachstumsverfahren zeichnet sich dadurch aus, daß beim initialen Wachstumsprozeß der Stickstoff enthaltenden Halbleiterkristallmaterialien auf Sa-



phir, SiC oder Si keine abrupte Wachstumsregimeänderung erforderlich ist um eine geeignete Struktur für das weitere Hochtemperatur-Wachstum zu realisieren.

Die Erfindung wird nachstehend ohne Beschränkung des allgemeinen Erfindungsgedankens anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die Zeichnung exemplarisch beschrieben, auf die im übrigen hinsichtlich der Offenbarung aller im Text nicht näher erläuterten erfindungsgemäßen Einzelheiten ausdrücklich verwiesen wird.

#### Beispiel für das initiale Wachstum

Für das initiale Wachstum wurde das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Substrat 30 min unter einer Wasserstoffatmosphäre (150mbar) auf  $1200^\circ\text{C}$  aufgeheizt [KWH+98]. Nach diesem Desorptionsschritt wurde dann die Substrattemperatur auf  $530^\circ\text{C}$  abgesenkt um eine reproduzierbare Ausgangssituation für das weitere Wachstum zu gewährleisten. Bei dieser Temperatur wurde dann  $\text{NH}_3$  mit einem Fluß von 4500 sccm in den Reaktor geleitet. Ausgehend von dieser Substrattemperatur wurde dann eine lineare Rampenfunktion (in 8min von  $530^\circ\text{C}$  auf  $1200^\circ\text{C}$ ) verwendet um die übliche hohe Wachstumstemperatur von  $1200^\circ\text{C}$  zu erreichen. Im Moment des Beginns des Hochheizens wurde mit einem geringen Fluß von 20sccm TMGa in den Reaktor geleitet, der zu einem GaN-Wachstum mit geringer Wachstumsrate führt.

Nachdem die reguläre Wachstumstemperatur erreicht wurde, ist dann eine Schicht mit geringer Wachstumsrate für 4

Minuten gewachsen worden. Um ein weiteres 3-dimensionales Wachstum zu vermeiden, wurde wiederum eine Rampenfunktion (lineare Rampe des TMGa-Flusses von 20sccm auf 80 sccm in 15min) für die Erhöhung des TMGa-Flusses verwendet, um kontinuierlich eine höhere Wachstumsrate zu erzielen, die im Einklang mit den bekannten Wachstumsraten von  $2\mu\text{m/h}$  ist. Auf dieser Anpassungsschicht wurde dann eine  $2\mu\text{m}$  dicke GaN-Schicht und eine 5fach MQW GaInN/GaN abgeschieden.

Weitere Ausführungsbeispiele:

Vergleich der bekannten Wachstumsbedingungen und der neuen hier vorgeschlagene Technologie. Als Teststruktur dient der folgende Schichtaufbau:

5x 2nm InGaN/ 15nm GaN  
2  $\mu\text{m}$  GaN:Si buffer layer  
20nm GaN nucleation layer  
400 $\mu\text{m}$  sapphire substrate (0001)

Der zeitliche Verlauf der wichtigsten Wachstumsparameter (Reaktortemperatur, Reaktordruck,  $\text{N}_2$ -,  $\text{H}_2$ -, TMGa-, TMin-, TEGA-Fluß) ist in Grafik 3 dargestellt. Die Auswertung der optischen Eigenschaften ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Der Unterschied liegt im Wachstum der ersten Nukleationsschicht auf das Substrat. Im bekannten Wachstumsprozeß wird die erste Nukleationsschicht bei  $530^\circ\text{C}$  Unter  $\text{N}_2$  Atmosphäre bei 950 mbar für 8 Minuten abgeschieden. Die

Schicht hat dabei kubische Bestandteile und ist nicht zusammenhängend. Nach der Schichtabscheidung erfolgt eine Wachstumsunterbrechung und das Aufheizen auf 1170°C. Dann erfolgt ein Ausheilschritt für 2 Minuten. Dabei erfolgt eine Umkristallisation von der kubischen Kristallphase in die hexagonale Phase. Das Wachstum der GaN-Pufferschicht erfolgt dann bei 1160°C. In dem hier erfundenen neuen Verfahren erfolgt ein kontinuierliches Wachstum beim Aufheizen von 530°C nach 1170°C ohne jede Wachstumsunterbrechung und ohne jeden Ausheilschritt, der eine Umkristallisation erlauben würde. Das Wachstum erfolgt unter H<sub>2</sub> bei 200 mbar. Der Vergleich der Eigenschaften in Tabelle 1 zeigt eine höhere Lichtausbeute bei gleichbleibender Emissionswellenlänge.

#### Literatur:

- [JP/B2/93] Patent von Shuji, Nakamura  
NICHIA Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha  
Japanisches Patentamt, Patent-Auslegungsschrift  
B2 Patent-Nummer: 2778405
- [BOY98] K. Balakrishnan, H. Okumura, S. Yoshida  
Study of initial stages of heteroepitaxial  
growth of hexagonal GaN on sapphire by plasma  
assisted MBE  
J. Cryst. Growth 189/190, 244- (1998)
- [HNB+97] J. Han, T.B. Ng, R.M. Biefeld, M.H. Crawford  
and D.M. Follstaedt  
The effect of H<sub>2</sub> on morphology evolution during  
GaN metalorganic chemical vapor deposition  
Appl. Phys. Lett. 71(21), 3114-, (1997)
- [MTF+98] A. Munkholm, CC. Thompson, C.M. Foster, J.A.  
Eastman, O. Auciello,

- G.B. Stephenson, P. Fini, S.P. DenBaars and J.S. Speck  
Determination of the cubic to hexagonal fraction in GaN nucleation layers using grazing incidence x-ray scattering  
Appl. Phys. Lett. **72**(23), 2972-, (1998)
- [OMAB98] T. Onitsuka, T. Maruyama, K. Akimoto and Y. Bando  
Interface structure of GaN on sapphire (0001) studied by transmission electron microscope  
J. Cryst. Growth **189/190**, 295-, (1998)
- [WFT+98] X.H. Wu, P. Fini, E.J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U.K. Mishra, S.P. DenBaars, J.S. Speck  
Dislocation generation in GaN heteroepitaxy  
J. Cryst. Growth **189/190**, 231-, (1998)
- [WKT+96] X.H. Wu, D. Kapolnek, E.J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, B.P. Keller, U.K. Mishra, S.P. DenBaars, J.S. Speck  
Nucleation layer evolution in metal-organic chemical vapor deposition grown GaN  
Appl. Phys. Lett. **68**(10), 1371-, (1996)
- [KWH+98] D.D. Koleske, A.E. Wickenden, R.L. Henry, M.E. Twigg, J.C. Culbertson and R.J. Gorman  
Enhanced GaN decomposition in H<sub>2</sub> near atmospheric pressure  
Appl. Phys. Lett. **73**(14), 2018-, (1998)
- [GML96] N. Grandjean, J. Massies and M. Leroux  
Nitridation of sapphire. Effect on the optical properties of GaN epitaxial overlayers  
Appl. Phys. Lett. **69**(14), 2071-, (1996)

PATENTANSPRÜCHE

1.

1. MOCVD-Verfahren für das initiale Wachstum von Stickstoff enthaltenden Halbleiterkristallmaterialien der Form  $A_xB_yC_zN_vM_w$ , wobei A,B,C ein Gruppe II- oder III- Elemente, N Stickstoff, M ein Gruppe-V- oder VI-Element und X,Y,Z,V,W der Molenbruch jedes Elements in dieser Verbindung darstellen, die auf Saphir, SiC oder Si abgeschieden werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung dieser Halbleitermaterialien vom ersten Moment der Bedeckung der Wafer bis zum Erreichen einer qualitativ hochwertigen Schicht an der Oberfläche mit einem kontinuierlichen Wachstumsprozess ausgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

gekennzeichnet durch kontinuierliche Veränderung der Substrattemperatur mit dem Ziel der kontinuierlichen Restrukturierung während des kontinuierlichen Wachstums der benannten Materialien und des Gasflusses durch Rampenfunktionen während des initialen Wachstums, für eine schnellere, reproduzierbare Nukleation.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

gekennzeichnet durch Steuern der Defektdichte in der Halbleiterschicht durch eine kontinuierliche Abänderung des Wachstumsregimes (kubisch oder hexagonal) während des initialen Wachstum mittels Rampenfunktionen und der kon-

tinuierlichen Veränderung der Wachstumsgeschwindigkeit mittels Änderung der Gasphasenkonzentration des Totdrucks oder kontinuierlicher Änderung anderer wichtiger Wachstumsparameter.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch Steuern der Verspannungsdichte im Halbleiterkristall durch eine kontinuierliche Änderung des Wachstumsregimes während des initialen Wachstums mittels Rampenfunktionen (z. B. hexagonale und kubische Phase).

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die kontinuierlichen Veränderungen der Temperatur die durch die Funktion  $T(t)$  beschreibbar ist:

$$T(t) = t_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + \dots + a_n t^n$$

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch kontinuierliche Veränderung von Prozeßparametern oder Prozeßbedingungen, die das hexagonale oder das kubische Wachstum beeinflussen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch andere Methoden zur Steuerung der Versetzungsdichte im Kristall, so daß der Übergang vom kubischen Wachstum zum hexagonalen Wachstum ~~sondern~~ kontinuierlich stattfindet.

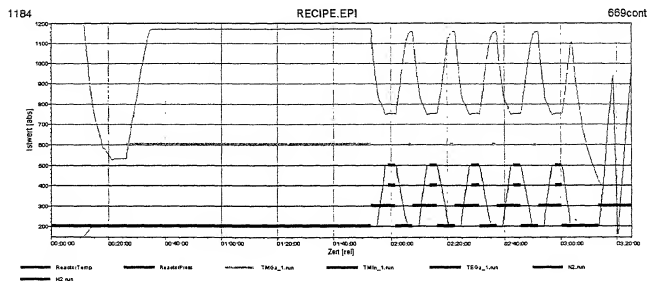
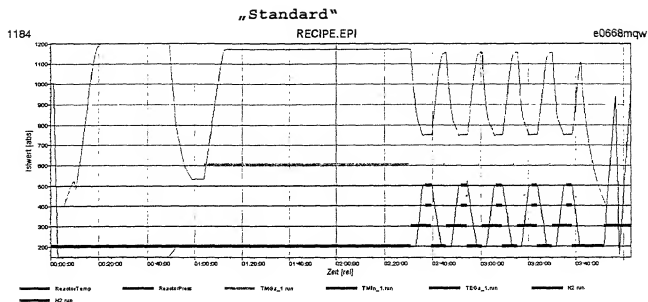
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch die vorteilhafte Herstellung von optoelektronischen und elektronischen Bauelementen und anderen Bauelementen, z.B. LED oder Laser mit verbesserter Gleichmäßigkeit der Eigenschaften, Intensität, elektrische Kenngrößen und Emissionswellenlänge, da die Eigenschaften der Nukleationsschicht nach den Ansprüchen 1 bis 5 von Temperaturschwankungen und Gasphasenzusammensetzungsschwankungen unempfindlich sind.

### ZUSAMMENFASSUNG

Beschrieben wird ein Verfahren für das initiale Wachstum von Stickstoff enthaltenden Halbleiterkristallmaterialien der Form  $A_xB_yC_zN_MW_N$  (A,B,C stellen ein Gruppe II- oder III-Element dar, N Stickstoff, M ein Gruppe V- oder VI-Element und X,Y,Z,W ist der Molenbruch jedes Elements in diese Verbindung) auf Saphir, SiC und Si unter Verwendung von verschiedenen Rampenfunktionen, die eine kontinuierliche Änderung der Wachstumsparameter während des initialen Wachstums ermöglichen.

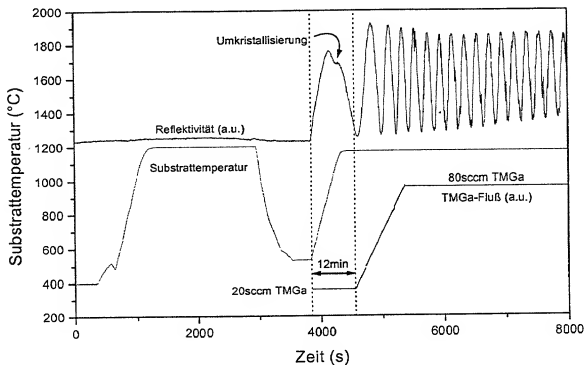
Dieses neue initiale Wachstumsverfahren zeichnet sich dadurch aus, daß beim initialen Wachstumsprozeß der Stickstoff enthaltenden Halbleiterkristallmaterialien auf Saphir, SiC oder Si keine abrupte Wachstumsregimeänderung erforderlich ist um eine geeignete Struktur für das weitere Hochtemperatur-Wachstum zu realisieren.





"NEW"

Graphik 1: Reflektivität und Substrattemperatur als Funktion der Zeit



Graphik 2: Erhaltenes PL-Spektrum von dem 5fach MQW GaInN/GaN, der auf der neuen Initial-Wachstumsschicht abgeschieden wurde.

